

特開平11-260341

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月24日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	F I	
H 0 1 M	2/16	H 0 1 M	2/16 P
	6/22		6/22 C
	10/40		10/40 B

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-8637	(71) 出願人	598064794 セルガード・リミテッド・ライアビリティ ー・カンパニー CEL GARD L L C アメリカ合衆国ノース・カロライナ州 28273, チャーロット, サウス・レイク ス・ドライブ 13800
(22) 出願日	平成11年(1999) 1月18日	(72) 発明者	ロバート・エム・スボトニツ アメリカ合衆国カリフォルニア州94583, サン・ラモン, サウス・カントリー・ブル ック・ループ 372
(31) 優先権主張番号	0 9 / 0 1 6 0 2 4	(74) 代理人	弁理士 奥山 尚男 (外 3 名)
(32) 優先日	1998年1月30日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲル電解質電池の分離器

(57) 【要約】

【課題】 製造工程等で陽極と陰極とに分けることが可能で、過充電等で電極の安全な取扱いをするのに必要なシャットダウン機能を備え、さらに、ゲル状ポリマーと微孔質膜との接着に十分な効果を有するゲル電解質電池の分離器を提供する。

【解決手段】 微孔質膜と、該微孔質膜の上にある接着性コーティングを含んでなり、該接着性コーティングの表面密度が0.3 mg / cm²未満であることを特徴とする電池分離器。

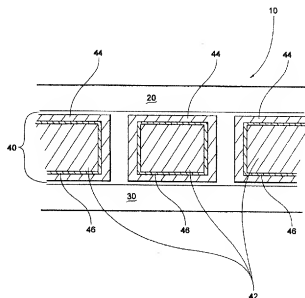


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 微孔質膜と、該微孔質膜の上にあり表面密度が 0.3 mg/cm^2 未満である接着性コーティングとを含んでなることを特徴とする電池分離器。

【請求項 2】 上記表面密度が、 0.05 mg/cm^2 以上 0.3 mg/cm^2 未満の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の電池分離器。

【請求項 3】 上記表面密度が、 0.1 mg/cm^2 以上 0.25 mg/cm^2 以下の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の電池分離器。

【請求項 4】 上記接着性コーティングが、ポリふ化ビニリデン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、及び上記いずれかのポリマー又はそのモノマーを含んだ共重合体、及びこれらの混合物からなるグループから選ばれた 1 種類の活性成分を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電池分離器。

【請求項 5】 上記活性成分が、ふ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体であることを特徴とする請求項 4 に記載の電池分離器。

【請求項 6】 請求項 1 に記載の電池分離器を備えた電池。

【請求項 7】 リチウムイオン電池である請求項 6 に記載の電池。

【請求項 8】 微孔質膜と該微孔質膜の上にある接着性コーティングとを含んでなり、該微孔質膜の表面エネルギー γ_a が該接着性コーティングの表面エネルギー γ_c 以上であることを特徴とする電池分離器。

【請求項 9】 微孔質膜と該微孔質膜の上にあるゲル状コーティングとを含んでなり、該ゲル状コーティングが吸着性又はゲル状ポリマーと可塑剤とを含んでなることを特徴とする電池分離器。

【請求項 10】 上記可塑剤が、エステルであることを特徴とする請求項 9 に記載の電池分離器。

【請求項 11】 上記エステルが、フタル酸エステルであることを特徴とする請求項 10 に記載の電池分離器。

【請求項 12】 上記フタル酸エステルが、フタル酸ジブチルであることを特徴とする請求項 11 に記載の電池分離器。

【請求項 13】 請求項 9 に記載の電池分離器を備えた電池。

【請求項 14】 リチウムイオン電池である請求項 13 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ゲル電解質電池の分離器に関する。

【0002】

【従来の技術】 軽量再充電式電池は、電気を動力とした多くの装置、例えば、携帯電話、ポケットベル、コンピュータ、及び電力工具などに使われている。一般的に再

充電式電池はリチウムイオン電池である。商業的に今日手に入るリチウムイオン電池は、電解液を使用している。この電解液は有機系をベースにしている。次に、リチウムイオン電池は硬い「缶」に封じられており、電解液の漏れを防止している。この硬い缶の使用を止め、柔軟かつ軽量で漏れのない包装、例えば、金属で表面を被覆したプラスチック製又は薄い金属膜製のバッグを使用する方向へ進むことが望まれている。

【0003】 缶の使用を止めるために提案された一つの方法として、固体の電解質を使用する方法がある（米国特許第 5,296,318 号、同第 5,437,692 号、同第 5,460,904 号、同第 5,639,573 号、同第 5,681,357 号、及び同第 5,688,293 号を参照）。固体の電解質には二つのタイプがあり、固体電解質とゲル電解質である。これら二つのタイプのうち、導電性が優れている点で、ゲル電解質が好ましい。しかし、ゲル電解質は、構造的健全性を容易に提供できないため、例えば製造工程等で陽極と陰極とに分けることができないという欠点や、例えば過充電等で電極の安全な取扱いをするのに必要なシャットダウン機能を備えることができないという欠点がある。

【0004】 米国特許第 5,639,573 号、同第 5,681,357 号、及び同第 5,688,293 号において、吸着性又はゲル状ポリマーと組み合わせた微孔質膜（又は不活性皮膜）を、分離器システムとして使用することを提案している。この分離器システムに電解質を注入した後、ゲル状ポリマーを処理（cure）することで、微孔質膜の周りにゲル状になった電解質が形成される。それによって、ゲル電解質は微孔質膜を含有することになり、ゲル電解質の構造的健全性が向上する。

【0005】 前述の電池の製造において、吸着性又はゲル状の皮膜が不活性皮膜から剥離又は分離を起こすことは有害である。したがって、ゲル状ポリマーに対する微孔質膜の接着力を改善することにより、製造工程における上記二つの構成要素が剥離又は分離することを減少させた新しい分離器が必要である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記事情に対して、製造工程等で陽極と陰極とに分けることが可能で、過充電等で電極の安全な取扱いをするのに必要なシャットダウン機能を備え、さらに、ゲル状ポリマーと微孔質膜との接着に十分な効果を有するゲル電解質電池の分離器を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するためには、本発明に係る電池分離器（battery separator）は、微孔質膜（microporous membrane）と、該微孔質膜上にあり表面密度（surface density）が 0.3 mg/cm^2 未満である接着性コーティング（adherent coating）とを含んでなることを特徴とする。また、本発明で

は、上記表面密度が 0.05 mg/cm^2 以上 0.3 mg/cm^2 未満の範囲であることもできる。さらにまた、本発明では、上記表面密度が 0.1 mg/cm^2 以上 0.25 mg/cm^2 以下の範囲であることもできる。また、本発明では、上記接着性コーティングが、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、及び上記いずれかのポリマー又はそのモノマーを含んだ共重合体、及びこれらの混合物からなるグループから選ばれた 1 種類の活性成分 (active ingredient) を含むことができる。さらに、本発明では、上記活性成分が、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体であっても良い。この共重合体の構造は、一般的なランダム共重合体、一つの単量体が固まっている大きさのブロックを作っているブロック共重合体、及びホモポリマーにもう一つの単量体が枝状に重合したグラフト共重合体などを含むものである。また、本発明は、上述した電池分離器を備えた電池であっても良い。さらにまた、本発明では、上記電池がリチウムイオン電池であることもできる。

【0008】本発明の別の側面として、本発明に係る電池分離器は、微孔質膜と該微孔質膜の上にある接着性コーティングとを含んでなり、該微孔質膜の表面エネルギー γ_s が該接着性コーティングの表面エネルギー γ_c 以上であることと特徴とする。

【0009】本発明のさらなる別の側面として、本発明に係る電池分離器は、微孔質膜と該微孔質膜の上にあるゲル状コーティングとを含んでなり、該ゲル状コーティングが吸着性又はゲル状ポリマー (absorbing or gel-forming polymer) と可塑剤とを含んでなることを特徴とする。また、本発明では、上記可塑剤として、エステルを用いることができる。さらに、本発明では、上記エステルとして、フタル酸エステルを用いることができる。さらにまた、本発明では、上記フタル酸エステルとして、フタル酸ジブチル (DBP) を用いることができる。また、本発明は、さらなる別の側面の電池分離器を備えた電池であっても良い。さらに、本発明は、上記電池がリチウムイオン電池であっても良い。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、添付図面を参照しながら、本発明の実施の形態を説明する。図中、同じ数字のものは、同じ構成要素であることを示す。図 1 に電池 10 を示す。電池 10 は陽極 20 と、陰極 30 と、その間に電解質/分離器システム 40 とを含んでなる。電解質/分離器システム 40 は、微孔質膜 (マイクロポーラス膜) 42 と、ゲル電解質 44 と、その間にある接着性コーティング 46 とを含んでなる。

【0011】一般に、陽極と陰極を有する電池 10 はよく知られており、引用することで本明細書の記載の一部とする D. Linden (Ed.), "Handbook of Batteries, 2d", McGraw-Hill Inc. New York, (1995)、米国特許第

5,296,318 号、同第 5,437,692 号、同第 5,460,904 号、同第 5,639,573 号、同第 5,681,357 号、同第 5,688,293 号、および特願昭 59-106556 号 (1984 年 5 月 28 日出願)、特願昭 61-265840 号 (1986 年 1 月 8 日出願) で言及されている。電池は、リチウムイオン電池が好適であり、ゲル電解質を備えたりリチウムイオン電池がさらに好適である。

【0012】電解質/分離器システム 40 に言及すると、その利点は、微孔質膜 42 と電解質ゲル 44 の間にある接着性コーティング 46 を含有することである。ゲル状ポリマー (及び/又はゲル状ポリマーと電解質との組合せ) は、微孔質膜 42 から剥離する又は分離する傾向がある。したがって、微孔質膜 42 の表面に、ゲル状ポリマー (及び/又はポリマーと電解質との組合せ) を適用する前に、これらの間の結合を助けるため、微孔質膜 42 の表面に、接着性コーティング 46 が塗布される。

【0013】微孔質膜 42 はどんな微孔質膜であっても良い。膜 42 はポリオレフィンから作られても良い。模範的なポリオレフィンは、以下の例に限定されないが、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリメチルペンテン (PMP) を含む。膜 42 は、ドライスストレッチ方法 (dry stretch process, セルガード方法 (CELGARD process) としても知られている)、又は溶媒方法 (ゲル押出し (gel extrusion) 又は二相分離方法としても知られている) のどちらかによって作られても良い。膜 42 は以下の特徴:

- ① $300 \text{ sec}/100 \text{ cc}$ 以下の気体透過性 (好ましくは $200 \text{ sec}/100 \text{ cc}$ 以下、さらに好ましくは $150 \text{ sec}/100 \text{ cc}$ 以下) と、
- ② $5 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲の厚さ (好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$) と、
- ③ $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の孔径 (好ましくは $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$) と、
- ④ $35 \sim 85\%$ の範囲の多孔性 (porosity) (好ましくは $40 \sim 80\%$) とを有しても良い。

膜 42 は好ましくはシャットダウン分離器であり、例えば、ここに引用することで本明細書の記載の一部とする米国特許第 4,650,730 号、同第 4,731,304 号、同第 5,281,491 号、同第 5,240,655 号、同第 5,565,281 号、同第 5,667,911 号、米国山原第 08-839,664 号 (1997 年 4 月 15 日出願)、日本特許第 2642206 号、特願平 6-983955 号 (1994 年 5 月 12 日出願)、同平 7-56320 号 (1995 年 3 月 15 日出願)、英国特許出願第 9604055.5 号 (1996 年 2 月 27 日出願) を参照されたい。膜 42 は商業的に、セルガード L L C、Charlotte (NC、米国)、旭化

成工業（東京、日本）、東燃（東京、日本）、宇部興産（東京、日本）、及び日東電工（大阪、日本）から入手できる。

【0014】ゲル電解質 4 は、ゲル状ポリマーと電解質との混合物である。電池製造工程では、電解質を含まないゲル状ポリマーが、微孔質膜 4 2 に塗布されても良く、また、ゲル状ポリマーと電解質との混合物が、膜 4 2 に塗布されても良い。ゲル状ポリマーの例として、以下の例に限定されないが、ポリふた化ビニリデン（P V D F）、ポリウレタン、ポリエチレンオキサライド、ポリ

アクリロニトリル（P A N）、ポリアクリル酸メチル（P M A）、ポリアクリルアミド、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、及び上記いずれかのポリマー又はそのモノマーを含んだ共重合体、及びこれらの組み合わせが含まれる。電解質は、電池に使用するのに適さない

【0015】接着性コーティング 4 6 は、まず、膜 4 2 の表面、好ましくは膜 4 2 の外側表面及び孔の内側表面に塗布され、次に、膜 4 2 とゲル電解質 4 4（又はゲル状ポリマー）との間に挟まれる。接着性コーティング 4 6 は、（例えば、孔を封鎖することによって）イオン電導度を悪化させることなく、そして、実質的に膜の厚さを増加又は膜の柔軟性を低下させることなく、膜 4 2 とゲル電解質 4 4（又はゲル状ポリマー）との剝離を減少させる。本発明のこの点において、コーティング 4 6 はゲル状ポリマー皮膜（又はゲル電解質）に加えて使用されるものであって、それらの代用ではない。

【0016】コーティング 4 6 は、活性成分と溶媒との希釈溶液の形態で膜 4 2 に塗布される。適した接着力を得るために、コーティング 4 6 は、 0.05 mg/cm^2 以上 0.3 mg/cm^2 未満の範囲、さらに好ましくは、 0.1 mg/cm^2 以上 0.25 mg/cm^2 以下の範囲の表面密度を有するべきである。また一方では、コーティングの表面エネルギー（ γ_c ）が膜の表面エネルギー（ γ_m ）以下になるように、活性成分が選ばれる。例えば、典型的な膜材料として、ポリエチレン（ γ_{PE} ：約 $35 \sim 36$ ）及びポリプロピレン（ γ_{PP} ：約 $29 \sim 30$ ）が用いられる。例えば、A. F. M. Barton, "Handbook of Solubility Parameters, 2d.", C. R. C. Press, (1991), 第 586 頁を参照されたい。模範的な活性成分は、以下の例に限定されないが、ポリふた化ビニリデン（P V D F）、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、及び上記いずれかを含んだ共重合体（例えば、P V D F を含んだ共重合体、より明確には P V D F : H F P（H F P はヘキサフルオロプロピレン又はヘキサフルオロプロペン）共重合体）、及びこれらの混合物を含む。

γ_{PVDF} は約 32 であり、 $\gamma_{PVDF:HFP}$ は 25 以下である。溶媒は、活性成分を溶解できるものから選ばれる。模範

的な溶媒は、以下の例に限定されないが、有機溶媒、例えば、テトラヒドロフランと、メチルエチルケトン（M E K）と、アセトンとを含む。希釈溶液は、活性成分を 10 重量%未満含有するもので良い。図 2～4 は、溶液（テトラヒドロフラン）中の P V D F : H F P 共重合体の重量%に対して、表面密度（ mg/cm^2 ）、マクマリン数（MacMullin Number、米国特許第 4,464,238 号を参照）、及び接着度（adhesion）（ボンド/インチ）を示したものである。記号「 \times D B P」は、活性成分に対する可塑剤（D B P）の当量を表す。

【0017】接着性コーティングを有する分離器を備えた電池の製造方法は、以下の工程

- ①活性成分と溶媒との混合物で微孔質膜を被覆し、その後、分離器を乾燥することと、
- ②ゲル状ポリマーで分離器を被覆することと、
- ③アノードと被覆された分離器とカソードとをラミネートし、電解質を含まない電池を形成することと、
- ④上記電池を「バッグ」（例えば、缶の代用となる濡れない柔軟な包装）の中に設置することと、
- ⑤上記「バッグ」へ電解質を加えることと、
- ⑥電池を処理し、ゲル電解質を形成させ、それによって活性電池が形成されることと

を含んでなることができる。【0018】別の実施の形態として、ここに引用することで本明細書の記載の一部とする米国特許第 5,639,573 号、同第 5,681,357 号、及び同第 5,688,293 号で議論されている吸着性又はゲル状皮膜は、可塑剤を含有することによって改善される。可塑剤の第一の機能は、厚く被覆（すなわち 0.3 mg/cm^2 以上）された吸着性又はゲル状皮膜において、抽出フィルター（extractable filter）として働くものである。上記の厚く被覆された皮膜は、微孔質膜の孔を隠す又は孔の径を小さくする傾向があり、電導性を低下させてしまうため、上記皮膜において可塑剤が必要とされる。模範的な可塑剤としては、以下の例に限定されないが、エステル、例えば、フタル酸ジブチル（D B P）のようなフタル酸系エステルが用いられる。

【0019】ゲル状ポリマーと可塑剤とのコーティングを有する分離器を備えた電池の製造方法は、以下の工程

- ①ポリマーと可塑剤との溶媒とされた混合物（solvated mixture）で微孔質膜を被覆することと、
- ②その後、分離器を乾燥することと、
- ③アノードと分離器とカソードとをラミネート（例えば加熱加圧）し、電解質を含まない電池を形成することと、
- ④可塑剤を（例えばメタノール等の適切な溶媒で抽出することにより）除去することと、
- ⑤「バッグ」の中に電池を設置することと、
- ⑥「バッグ」へ電解質を加え、それにより活性電池が形成されることと

を含んでなることができる。

【0020】本発明は、本発明の思想又は基本的な特性から外れない限り、他の形態によって実施されても良い。したがって上述してきた発明の詳細な説明は、本発明を限定するものではなく、本発明の範囲は、添付された特許請求の範囲の通りである。

【0021】

【発明の効果】上記したところから明かなように、本発明によれば、製造工程等で陽極と陰極とに分けることが可能で、過充電等で電極の安全な取扱いをするのに必要

10

なシャットダウン機能を備え、さらに、ゲル状ポリマーと微孔質膜との接着に十分な効果を有するゲル電解質電池の分離器が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電池の構造を説明する断面図であ

【図1】

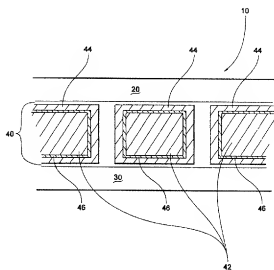


Fig. 1

る。

【図2】本発明に係るコーティングの特徴を表すグラフである。

【図3】本発明に係るコーティングの特徴を表すグラフである。

【図4】本発明に係るコーティングの特徴を表すグラフである。

【符号の説明】

- 10 電池
- 20 陽極（正極）
- 30 陰極（負極）
- 40 電解質／分離器システム
- 42 微孔質膜
- 44 ゲル電解質
- 46 接着性コーティング

【図2】

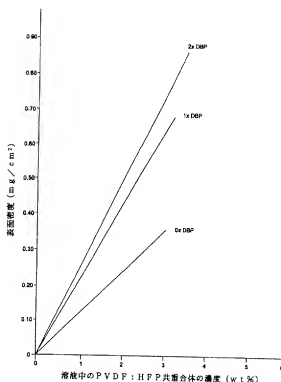


Fig. 2

【図3】

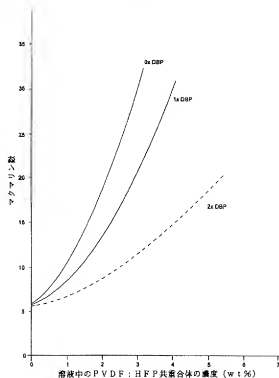


Fig. 3

【図4】

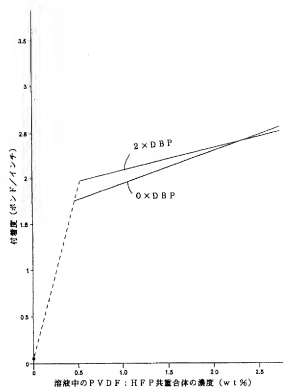


Fig. 4

フロントページの続き

(71)出願人 598064794

13800 South Lakes Drive,
Charlotte, North Carolina 28273, United
States of America

(72)発明者 シー・グレン・ウエンズリー

アメリカ合衆国サウスカロライナ州29732,
ロック・ヒル, ブランダー・ベンド
1573

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-260341

(43)Date of publication of application : 24.09.1999

(51)Int.Cl. H01M 2/16

H01M 6/22

H01M 10/40

(21)Application number : 11-008637 (71)Applicant : CELGARD LLC

(22)Date of filing : 18.01.1999 (72)Inventor : SPOTNITZ ROBERT M
WENSLEY GLEN C

(30)Priority

Priority number : 98 16024

Priority date : 30.01.1998

Priority country : US

(54) SEPARATOR FOR GEL ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a shut-down function required for safe handling of an electrode in the case of overcharging and to exhibit sufficient adhesion effect between gel type polymer and a porous film by including a porous film and an adhesive coating arranged on the porous film and provided with a surface density less than a specific value.

SOLUTION: A battery 10 is constituted of a positive electrode 20, a negative electrode 30, and an electrolyte/separator system 40 arranged between them.

The electrolyte/separator system 40 contains a porous film 42, a gel electrolyte 44, and an adhesive coating 46 arranged between them and provided with a surface density less than 0.3 mg/cm². In this way, gel type polymer (and/or a combination of the gel type polymer and an electrolyte) tends to peel off or separate from the porous film 42. Therefore, before the gel type polymer is applied to the surface of the porous film 42, the adhesive coating 46 is applied onto the surface of the porous film 42 for assisting in binding between them.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 17.01.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JP0 and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The cell eliminator characterized by being on a micro-cellular membrane and this micro-cellular membrane, and coming to contain adhesive coating whose surface density is less than two 0.3 mg/cm.

[Claim 2] The cell eliminator according to claim 1 with which the above-mentioned surface density is characterized by being the range of less than two two or more 0.05 mg/cm 0.3 mg/cm.

[Claim 3] The cell eliminator according to claim 1 with which the above-mentioned surface density is characterized by being the range of two or

less than or more 0.1 mg/cm² to 0.25 mg/cm².

[Claim 4] The copolymer with which the above-mentioned adhesive coating contained polyvinylidene fluoride, polyacrylate, a polyacrylonitrile and the polymer of one of the above, or its monomer, and the cell eliminator according to claim 1 characterized by including one kind of active ingredient chosen from the group which it becomes from such mixture.

[Claim 5] The cell eliminator according to claim 4 with which the above-mentioned active ingredient is characterized by being the copolymer of ****-ized vinylidene and hexafluoropropylene.

[Claim 6] The cell equipped with the cell eliminator according to claim 1.

[Claim 7] The cell according to claim 6 which is a lithium ion battery.

[Claim 8] The cell eliminator characterized by surface energy γ_{surface} of this micro-cellular membrane being more than surface energy γ_{adhesive} of this adhesive coating coming [adhesive coating on a micro-cellular membrane and this micro-cellular membrane].

[Claim 9] The cell eliminator characterized by this gel coating coming to contain adsorbent or a gel polymer, and a plasticizer coming [gel coating on a micro-cellular membrane and this micro-cellular membrane].

[Claim 10] The cell eliminator according to claim 9 with which the above-mentioned plasticizer is characterized by being ester.

[Claim 11] The cell eliminator according to claim 10 with which the above-mentioned ester is characterized by being phthalic ester.

[Claim 12] The cell eliminator according to claim 11 with which the above-mentioned phthalic ester is characterized by being dibutyl phthalate.

[Claim 13] The cell equipped with the cell eliminator according to claim 9.

[Claim 14] The cell according to claim 13 which is a lithium ion battery.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the eliminator of a gel electrolyte cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] The lightweight recharge type cell is used for many equipments which made the electrical and electric equipment power, for example, a cellular phone, the pocket bell, the computer, the power tool, etc. A common recharge type cell is a lithium ion battery. The electrolytic solution is being used for the lithium ion battery obtained commercially today. This

electrolytic solution is using the organic system as the base. Next, the lithium ion battery is stopped by the hard "can", and has prevented the leakage of the electrolytic solution. To progress in the direction which uses the bag the product made of a plastic which covered the front face with a stop and the package which is flexible and lightweight and does not have leakage, for example, a metal, for use of this hard can, or thin made from a metal membrane is desired.

[0003] There is the approach of using a solid electrolyte as one approach proposed in order to stop use of a can (see U.S. Pat. No. 5,296,318, 5,437,692, 5,460,904, 5,639,573, 5,681,357, and 5,688,293). There are two types of solid electrolytes and they are a solid electrolyte and a gel electrolyte. A gel electrolyte is desirable at the point that conductivity is excellent while of these two types. However, since a gel electrolyte cannot offer structural soundness easily, it has the fault that it cannot divide into an anode plate and cathode by a production process etc., and the fault that it cannot have a shutdown function required at overcharge etc. to carry out the safe handling of an electrode.

[0004] In U.S. Pat. No. 5,639,573, 5,681,357, and 5,688,293, it has proposed using the micro-cellular membrane (or inactive coat) which combined with adsorbent or a gel polymer as an eliminator system. After pouring an electrolyte into this eliminator system, the electrolyte which became gel is formed in the surroundings of a micro-cellular membrane by processing a gel polymer (cure).

By it, a gel electrolyte will contain a micro-cellular membrane and its structural soundness of a gel electrolyte improves.

[0005] In manufacture of the above-mentioned cell, it is harmful that the coat of adsorbent or gel starts exfoliation or separation from an inactive coat. Therefore, the new eliminator which decreased that the two above-mentioned components in a production process exfoliated or dissociated is required by improving the adhesive strength of a micro-cellular membrane to a gel polymer.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] To the above-mentioned situation, this invention can be divided into an anode plate and cathode by a production process etc., is equipped with a shutdown function required to carry out the safe handling of an electrode by overcharge etc., and aims at offering the eliminator of the gel electrolyte cell which has still more sufficient effectiveness for adhesion with a gel polymer and a micro-cellular membrane.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, it is characterized by the cell eliminator (battery separator) concerning this invention being on a micro-cellular membrane (microporous membrane) and this micro-cellular membrane, and coming to contain adhesive coating (adherent coating) whose surface density (surface density) is less than two 0.3 mg/cm.

Moreover, in this invention, the above-mentioned surface density can also be the range of less than two or more 0.05 mg/cm² or 0.3 mg/cm². In this invention, the above-mentioned surface density can also be the range of two or less two or more 0.1 mg/cm² or 0.25 mg/cm² further again. Moreover, in this invention, the above-mentioned adhesive coating can contain one kind of active ingredient (active ingredient) chosen from the copolymer containing polyvinylidene fluoride, polyacrylate, a polyacrylonitrile and the polymer of one of the above, or its monomer, and the group which it becomes from such mixture. Furthermore, in this invention, the above-mentioned active ingredient may be the copolymer of α -methyl vinylidene and hexafluoropropylene. The structure of this copolymer contains the block copolymer with which a general random copolymer and one monomer are making the block of magnitude with which it has solidified, the graft copolymer in which another monomer carried out the polymerization at the homopolymer at the shape of a branch. Moreover, this invention may be the cell equipped with the cell eliminator mentioned above. In this invention, the above-mentioned cell can also be a lithium ion battery further again.

[0008] As another side face of this invention, the cell eliminator concerning this invention is characterized by surface energy $\gamma_{\text{micro-cellular}}$ of this micro-cellular membrane being more than surface energy $\gamma_{\text{adhesive coating}}$ of this adhesive coating coming [adhesive coating on a micro-cellular membrane and this micro-cellular

membrane].

[0009] As further another side face of this invention, the cell eliminator concerning this invention is characterized by this gel coating coming to contain adsorbent or a gel polymer (absorbing or gel-forming polymer), and a plasticizer coming [gel coating on a micro-cellular membrane and this micro-cellular membrane]. Moreover, in this invention, ester can be used as the above-mentioned plasticizer. Furthermore, in this invention, phthalic ester can be used as the above-mentioned ester. By this invention, dibutyl phthalate (DBP) can be used as the above-mentioned phthalic ester further again. Moreover, this invention may be the cell equipped with the cell eliminator of further another side face. Furthermore, the above-mentioned cell of this invention may be a lithium ion battery.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Below, the gestalt of operation of this invention is explained, referring to an accompanying drawing. It is shown among drawing that the thing of the same figure is the same component. A cell 10 is shown in drawing 1 . A cell 10 comes to contain an anode plate 20, cathode 30, and the electrolyte / eliminator system 40 that exists between them. An electrolyte / eliminator system 40 comes to contain a micro-cellular membrane (microporous film) 42, the gel electrolyte 44, and the adhesive coating 46 that occurs between

them.

[0011] D.Linden (Ed.) carried out to a part of publication of this specification by the cell 10 which has an anode plate and cathode being known well generally, and quoting, "Handbook of Batteries, 2 d", and McGraw-Hill Inc. New York (1995), U.S. Pat. No. 5,296,318, 5,437,692, 5,460,904, Reference is made by 5,639,573, 5,681,357, 5,688,293 and Japanese Patent Application No. No. (May 28, 1984 application) 106556 [59 to], and Japanese Patent Application No. No. (November 8, 1986 application) 265840 [61 to]. A lithium ion battery is suitable for a cell, and the lithium ion battery equipped with the gel electrolyte is still more suitable for it.

[0012] When an electrolyte / eliminator system 40 is mentioned, the advantage is containing the adhesive coating 46 between a micro-cellular membrane 42 and the electrolyte gel 44. Exfoliates from a micro-cellular membrane 42, or a gel polymer (and/or, put together as a gel polymer and an electrolyte) tends to dissociate. Therefore, before applying a gel polymer (and/or, put together as a polymer and an electrolyte) to the front face of a micro-cellular membrane 42, in order to help association between these, the adhesive coating 46 is applied to the front face of a micro-cellular membrane 42.

[0013] A micro-cellular membrane 42 may be what kind of micro-cellular membrane. The film 42 may be made from polyolefine. Although model

polyolefine is not limited to the following examples, it contains polyethylene (PE), polypropylene (PP), and the poly methyl pentene (PMP). The film 42 may be made by either the dry stretch approach (known also as dry stretch process and the Celgard approach (CELGARD process)), or the solvent approach (known also as gel extrusion (gel extrusion) or the two-phase separation approach). Film 42 is the following descriptions.;

** 300sec / permeability (preferably 200 sec(s) / 100 cc or less, still more preferably 150 sec(s) / 100 cc or less) 100 cc or less, ** The thickness of the range of 5-500 micrometers (preferably 10-100 micrometers, still more preferably 10-50 micrometers), ** You may have the aperture (preferably 0.05-5 micrometers, still more preferably 0.05-0.5 micrometers) of the range of 0.01-10 micrometers, and the porosity (porosity) (preferably 40 - 80%) of the range of **35-85%.

U.S. Pat. No. 4,650,730 which the film 42 is a shutdown eliminator preferably, for example, is carried out to a part of publication of this specification by quoting here, 4,731,304, 5,281,491, 5,240,655, 5,565,281, 5,667,911, the U.S. application No. (April 15, 1997 application) 839,664 [08 to], Please refer to the Japanese patent No. 2642206, Japanese Patent Application No. No. (May 12, 1994 application) 98395 [six to], this Taira No. (March 15, 1995 application) 56320 [seven to], and the British patent application 9604055.No. (February 27,

1996 application) 5. The film 42 can come to hand commercially from Celgard LLC and Charlotte (NC, U.S.), Asahi Chemical Industry (Tokyo, Japan), TONEN (Tokyo, Japan), Ube Industries (Tokyo, Japan), and NITTO DENKO (Osaka, Japan).

[0014] The gel electrolyte 44 is the mixture of a gel polymer and an electrolyte. In a cell production process, the gel polymer which does not contain an electrolyte may be applied to a micro-cellular membrane 42, and the mixture of a gel polymer and an electrolyte may be applied to the film 42. Although not limited to the following examples as an example of a gel polymer, the copolymers containing polyvinylidene fluoride (PVDF), polyurethane, polyethylene oxide, a polyacrylonitrile (PAN), polymethylacrylate (PMA), polyacrylamide, polyvinyl acetate, a polyvinyl pyrrolidone, poly tetraethylene glycol diacrylate and the polymer of one of the above, or its monomer and such combination are included. An electrolyte may be which a suitable electrolyte to use it for a cell.

[0015] the adhesive coating 46 -- first -- the front face of the film 42 -- it is preferably applied to the outside front face of the film 42, and the inside front face of a hole, next is inserted between the film 42 and the gel electrolyte 44 (or gel polymer). The adhesive coating 46 decreases exfoliation with the film 42 and the gel electrolyte 44 (or gel polymer), without [without it worsens whenever / ionic conduction / (for example, thing for which a hole is blocked), and]

membranous thickness reducing the flexibility of an increment or the film substantially. In this point of this invention, in addition to a gel polymer coat (or gel electrolyte), coating 46 is not used, and are not those substitution.

[0016] Coating 46 is applied to the film 42 with the gestalt of the diluted solution of an active ingredient and a solvent. In order to obtain the suitable adhesive strength, coating 46 should have the surface density of the range of less than two 0.3 mg/cm (preferably the range of less than two or more [0.05mg //cm] 2 0.3 mg/cm, still more preferably the range of two or less two or more 0.1 mg/cm0.25 mg/cm). Moreover, on the other hand, an active ingredient is chosen so that the surface energy (γ_{mac}) of coating may turn into below membranous surface energy (γ_{mam}). For example, polyethylene (γ_{PE} : about 35-36) and polypropylene (γ_{PP} : about 29-30) are used as a typical film ingredient. For example, A.F.M.Barton, "Handbook of Solubility Parameters and 2d.", and C.R.C.Press (1991), Please refer to the 586th page. Although a model active ingredient is not limited to the following examples, it contains polyvinylidene fluoride (PVDF), polyacrylate, a polyacrylonitrile, copolymers (for example, the copolymer containing PVDF, more clearly PVDF:HFP (HFP is hexafluoropropylene or hexafluoro propene) copolymer) including one of the above, and such mixture. γ_{PVDF} is about 32 and $\gamma_{\text{PVDF:HFP}}$ is 25 or less. A solvent is chosen from what can dissolve an

active ingredient. Although a model solvent is not limited to the following examples, it contains an organic solvent, for example, a tetrahydrofuran, a methyl ethyl ketone (MEK), and an acetone. Diluted solution is easy to contain an active ingredient less than 10% of the weight. Drawing 2 -4 show whenever [surface density (mg/cm²), number of MAKUMARIN (see MacMullin Number and U.S. Pat. No. 4,464,238), and adhesion] (adhesion) (a pound/inch) to weight % of the PVDF:HFP copolymer in a solution (tetrahydrofuran). A notation "xDBP" expresses the equivalent of the plasticizer (DBP) to an active ingredient.

[0017] The manufacture approach of the cell equipped with the eliminator which has adhesive coating A micro-cellular membrane is covered with the mixture of the following process ** active ingredients and a solvent, and an eliminator is dried after that, ** Form the cell which laminates covering an eliminator with a gel polymer, and ** anode, the covered eliminator and a cathode, and does not contain an electrolyte, ** It becomes impossible to contain to install the above-mentioned cell into a "bag" (for example, flexible package without the leakage used as substitution of a can), to add an electrolyte to the ** above-mentioned bag, and that process ** cell, make a gel electrolyte form, and an activity cell is formed of it.

[0018] Adsorbent or the gel coat about which it argues by U.S. Pat. No. 5,639,573 carried out to a part of publication of this specification by quoting here

as a gestalt of another operation, 5,681,357, and 5,688,293 improves by containing a plasticizer. The first function of a plasticizer is committed as an extract filter (extractable filter) in adsorbent or the gel coat covered thickly (namely, two or more 0.3 mg/cm). Or the above-mentioned coat covered thickly hides the hole of a micro-cellular membrane, it tends to make the path of a hole small, and in order to reduce conductivity, a plasticizer is needed in the above-mentioned coat. As a model plasticizer, although not limited to the following examples, ester, for example, phthalic-acid system ester like dibutyl phthalate (DBP), is used.

[0019] The manufacture approach of the cell equipped with the eliminator which has coating of a gel polymer and a plasticizer A micro-cellular membrane is covered with the mixture (solvated mixture) of the following process ** polymers and a plasticizer by which the solvation was carried out, ** Form the cell which laminates drying an eliminator after that, and ** anode, an eliminator and a cathode (for example, heating pressurization), and does not contain an electrolyte, ** It becomes impossible to contain to remove a plasticizer (for example, thing which suitable solvents, such as a methanol, extract), to install a cell into ** "a bag", and that add an electrolyte to ** bag and an activity cell is formed by that cause.

[0020] This invention may be carried out according to other gestalten, unless it

separates from the thought or the fundamental property of this invention. Therefore, the detailed description mentioned above does not limit this invention, and the range of this invention is as the attached claim.

[0021]

[Effect of the Invention] Like [it is ***** from the above-mentioned place, and], according to this invention, it is possible to divide into an anode plate and cathode by a production process etc., it has a shutdown function required to carry out the safe handling of an electrode by overcharge etc., and the eliminator of the gel electrolyte cell which has still more sufficient effectiveness for adhesion with a gel polymer and a micro-cellular membrane is offered.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a sectional view explaining the structure of the cell concerning this invention.

[Drawing 2] It is a graph showing the description of coating concerning this invention.

[Drawing 3] It is a graph showing the description of coating concerning this

invention.

[Drawing 4] It is a graph showing the description of coating concerning this

invention.

[Description of Notations]

10 Cell

20 Anode Plate (Positive Electrode)

30 Cathode (Negative Electrode)

40 Electrolyte / Eliminator System

42 Micro-cellular Membrane

44 Gel Electrolyte

46 Adhesive Coating